氟化镁分子电子基态和激发态振转光谱的计算

方银飞 许 亮 戴大鹏 李兴佳 杜向丽 尹燕宁 张 慧 夏 勇 印建平

华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062

摘要 分子激光冷却是实验上产生冷分子的最重要进展之一。要找到适合做激光冷却实验的候选分子,就需要了解这些分子的结构参数和光谱数据,这些参数是选择分子的重要依据。详细计算了分子的X态和A态振动能级跃迁的Franck-Condon因子以及转动超精细能级结构,考虑到分子的核自旋、激发态寿命、跃迁能级波长、暗态等参数,提出了一种新的适合进行激光冷却的候选分子(氟化镁),选择适当的能级跃迁来构建一个准闭合的能级系统。这些参数为光谱数据的实验测量提供了理论依据,为进一步的激光冷却实验奠定了基础。

关键词 物理光学;分子激光冷却; Franck-Condon因子; 超精细能级; 氟化镁

中文分类号 O436 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.0102002

Calculation of Vibronic and Rotational Spectrum in the Electric Ground and Excited State of Magnesium Fluoride Molecule

Fang Yinfei Xu Liang Dai Dapeng Li Xingjia Du Xiangli Yin Yanning
Zhang Hui Xia Yong Yin Jianping

State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, *China*

Abstract Laser cooling of molecule is one of the most important progresses on the generation of cold molecules in experiments. To find a suitable candidate for laser cooling experiment, the molecular structure parameters and spectral data must be understood. These parameters are important basis of choosing molecules. The detailed calculations of vibronic structure and rotational hyperfine structure of the molecular X and A states are carried out. Considering the parameters of nuclear spins, excited lifetime, dark state, transition levels, and so on, a new suitable molecule (magnesium fluoride) for laser cooling is proposed, and the appropriate transition is used to form the quasi- closed energy level system for laser cooling. These parameters provide theory basis for the experimental measurement of spectral data, and lay a foundation for further laser cooling experiments.

Key words physical optics; laser cooling of molecule; Franck-Condon factor; hyperfine structure; magnesium fluoride

OCIS codes 020.3320; 020.2930; 020.7010

1 引 言

冷分子和超冷分子的实验制备研究是原子、分子和光物理研究领域中的前沿热点之一,也是一个包含物理、化学、量子信息、凝聚态物理和天文物理的跨学科交叉研究课题。冷分子在精密测量、冷分子光谱学、超冷碰撞和冷化学、多体量子系统、量子信息处理和分子干涉仪等领域有重要的研究前景[1-4]。由于分子中存在振动与转动自由度,分子的能级结构比原子复杂很多,很难找到一个闭合的循环跃迁的能级结构,因而分子的激

收稿日期: 2014-07-03; **收到修改稿日期**: 2014-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(11374100, 10804031, 10674047, 10904037, 10904060, 10974055, 11034002, 61205198)、国家重点基础研究发展计划(2011CB921602, 2006CB921604)、上海市自然科学基金(13ZR1412800)

作者简介: 方银飞(1989—),男,硕士研究生,主要从事分子激光冷却方面的研究。E-mail:511220000@ecnu.cn

导师简介: 夏 勇(1977—),男,博士,副教授,主要从事分子激光冷却方面的研究。E-mail: yxia@phy.ecnu.edu.cn(通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

光冷却实现起来要比原子困难得多。尽管如此，分子的激光冷却已经被证实是可行的，这也是近五年来国际上在实验中产生冷分子最重要的进展之一。目前适合做激光冷却实验的分子种类主要集中在自由基分子方面。2010年，美国耶鲁大学Shuman等[5-6]首次在实验上观测到了氟化锶（SrF）分子束横向多普勒冷却（5 mK）和Sisyphus冷却（300 μK）的现象，并实现了自发辐射力对分子束的纵向减速（从140 m/s减至50 m/s），在2014年4月，首次报道实现了SrF分子的三维磁光囚禁，囚禁分子温度2.5 mK，数目400个，冷却激光和再抽运激光的波长分别为663.3、686.0、685.4 nm[7]。2013年，美国Hummon等[8]在实验上验证了氧化钇（YO）分子束的一维和二维横向激光冷却和磁光囚禁，冷却激光波长为614 nm，再抽运激光为648 nm和649 nm。最近，英国帝国理工学院冷物质中心在实验上验证了脉冲超声CaF分子的纵向减速和冷却，所使用的激光波长分别为606、628、648 nm[9]。激光冷却分子选择的主要依据是在一些双原子分子电子态基态的振转能级和第一激发态的振转能级之间存在一个接近闭合的能级系统，类似于冷原子的闭合能级结构，因此就可能利用这样一个特殊的结构来实现分子的激光冷却。经过仔细计算分子电子态的振动-转动光谱数据，考虑到分子的Franck-Condon因子（FCF）、超精细能级分裂、核自旋、激发态寿命、暗态等信息，本文提出了一种新的适合进行激光冷却的候选分子——氟化镁（MgF）分子，利用该分子的电子态基态 $X^2\Sigma^+_{1/2}$ 和电子态第一激发态 $A^2\Pi_{1/2}$ 跃迁 $X^2\Sigma^+_{1/2}(v=0,N=1)\rightarrow A^2\Pi_{1/2}(v'=0,J'=1/2)$ 来构建一个准闭合的能级系统，其中 v 和 N 分别为电子态基态的振动量子数和转动量子数，v' 和 J' 分别为电子第一激发态的振动量子数和转动量子数。

2 理论分析与计算方法

分子的振转跃迁通道的跃迁几率受分子结构和偶极选择定则决定。由于没有严格的选择定则来支配分子从电子态的激发态跃迁到不同振动态的几率，对分子振动态的操控相当困难，幸运的是分子的FCF确定了这些跃迁几率，FCF描述了不同电子态的振动波函数的叠加。从电子态第一激发态的振动基态可以跃迁到电子基态每个振动态的三个转动态上，转动态的选择定则 ΔN=0,±1 支配着这些跃迁，而且宇称选择定则 Δp=±1 也支配着激发态转动能级到基态转动能级之间的跃迁。在这些定则的约束下，人们找到了一些类似碱金属原子的准闭合能级结构，例如SrF、YO、CaF分子。经过实验验证，这些分子已经具备了激光冷却的基本条件，存在一个准闭合的多能级系统，在这个多能级系统中，光子的吸收和自发辐射跃迁循环是闭合的，这一跃迁过程是耗散且多次重复的。在实验中，自由基分子在共振或近共振光场中较为稳定，采用三束激光束就能满足上述激光冷却条件，在大量的跃迁循环过程中实现光子与分子间动量的有效交换，从而使分子平动速度降低。分子内态温度，主要通过与缓冲气体原子间的碰撞冷却使分子的转动振动温度降低下来，并利用这样的分子束作为激光冷却的预冷束源。

要找到这些适合做激光冷却实验的分子，就需要了解这些分子的结构参数和光谱数据，不同的振动态之间跃迁几率和跃迁波长，转动态能级间隔，激发态寿命等参数都是选择分子的重要依据。理论上可以计算这些能级参数，从而为实验测量这些光谱数据提供理论依据。

不同的振动态之间跃迁几率和跃迁波长可以通过FCF来计算。在电子偶极矩慢变近似且电子态、振动态、振动态波函数可分离的情况下，这些振动态之间的相对跃迁概率正比于初始振动波函数与末振动波函数之间的重叠积分的平方。基于Franck-Condon原理的假设，振动谱带的跃迁强度的量子表述为[10]

$$I_{v'v''}\propto\bar{R}_e^2\left(\int\psi_{v'}\psi_{v''}\mathrm{d}R\right)^2=\bar{R}_e^2q_{v'v''},\tag{1}$$

式中 $I_{v'v''}$ 表示跃迁强度，$\psi_{v'}$ 和 $\psi_{v''}$ 分别是上下两个电子态的振动波函数，v' 和 v'' 表示上下两个态的振动量子数，用平均值 $\bar{R}_e$ 替换电子跃迁距 R_e，R 表示核间距，$q_{v'v''}$ 表示上下电子态的振动波函数的重叠积分的平方，即为Franck-Condon因子。从(1)式就可以得出振动光谱带的跃迁强度分布与FCF相关，且只差一个常数项 $\bar{R}_e$。这样就可以通过理论计算FCF求得相对跃迁强度，再将计算结果和实验测得的振动谱带的强度分布相比较，就可以验证计算时所用参数和所得结果的正确性。

由两电子态之间的跃迁产生的吸收带或发射带对应的跃迁强度为[11]

$$I_{v'v''}\propto\left(\int\psi_{v'J'}\psi_{v''J''}\mathrm{d}R\right)^2,\tag{2}$$

式中 $\psi_{\nu'J'}$ 和 $\psi_{\nu''J''}$ 是振转波函数。根据求解径向波函数 $-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\nu J}}{\mathrm{d}R^2}+U(R,J)\psi_{\nu J}=E_{\nu J}\psi_{\nu J}$ (其中 J 为转动量子数，E 为本征能量)可以得出近似波函数。这样，在这里仅讨论无转动的情况下，要求出波函数 $\psi_{\nu J}$ 就得先得到势能函数 $U(R,J)$。

通常可以用 Morse 势 $U(R)=D_e\{1-\exp[-\beta(R-R_e)]\}^2$ 代替势能函数，其中 D_e 表示解离能，β 为 Morse 势能参数。相较于 Rydberg-Klein-Rees 法(RKR)计算 FCF 而言，在近平衡状态下，用 Morse 势计算较为方便，而且与实验所测得值也比较吻合，但是计算的核间距偏离平衡位置较大的话，就不再适合用 Morse 势来计算了。采用 Morse 可以精确求解薛定谔方程，获得振动波函数和能量。图 1 是 MgF 分子的电子态基态的 Morse 势函数图。采用 Morse 势近似可得出当 R=R_e 时势能取得最小值，以及在核间距取值较大时的解离能 D_e，这个和实际势能函数较为类似，但是在 $R=0$ 处，U 趋向于无穷大，这个在物理上是不成立的[11]，而对于核间距值为零的势能函数是没有实际意义的。指数形式的 Morse 势函数不能描述原子间长程散射力，但是它可以作为在近平衡位置下势函数。

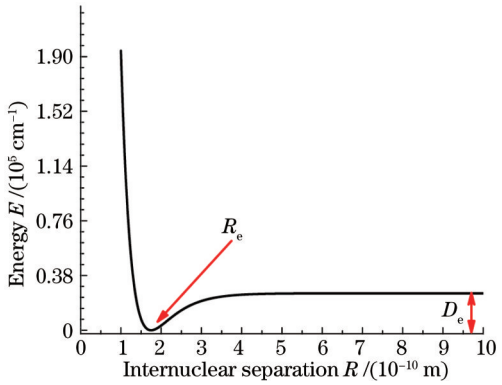

图 1　MgF 电子态基态的 Morse 势函数

Fig.1　Morse function of electronic ground state of MgF molecules

要解径向方程 $-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}R}+U(R)\psi=E\psi$ [12]，可以将它改写成 $\dddot{\psi}+\frac{\partial\Omega}{\partial\psi}=0$，其中 $\dddot{\psi}$ 为 ψ 的 3 阶导数，$\Omega(R,\psi)=\frac{1}{2}B(R)\psi^2$，$B(R)=2(E-U)$。若将 R 看成是类似于时间的变量，那么 $\psi(R)$ 和 $\Omega(R,\psi)$ 就可以看成是广义坐标和势函数。$\dot{\psi}(R)$ 和 $\ddot{\psi}(R)$ 可以理解为广义速度和广义加速度。这样方程 $\ddot{\psi}+\frac{\partial\Omega}{\partial\psi}=0$ 就可以理解成在粒子在复空间运动的牛顿方程。假定 Lagrange 方程 $L(\psi,\dot{\psi},R)=T-\Omega=\frac{1}{2}\dot{\psi}^2-\frac{1}{2}B(R)\psi^2$ 是关于 $\dot{\psi}$ 的二次函数，T 和 Ω 分别等于 $\frac{1}{2}\dot{\psi}^2$ 和 $\frac{1}{2}B(R)\psi^2$，这样将 $L(\psi,\dot{\psi},R)$ 进行 Legendre 变换[13]可得

$$H(\psi,\varphi,R)=\varphi\dot{\psi}-L(\psi,\dot{\psi},R), \tag{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial\dot{\psi}}[\varphi\dot{\psi}-L(\psi,\dot{\psi},R)]=0. \tag{4}$$

(4)式给出 $\varphi=\frac{\partial L}{\partial\dot{\psi}}=\dot{\psi}$。将 φ 代入到(3)式中，得到哈密顿方程

$$H(\psi,\varphi,R)=\frac{\varphi^2}{2}+\frac{1}{2}B(R)\psi^2, \tag{5}$$

那么可以得到与(1)式相等价的哈密顿正则方程为

$$\begin{cases}\dot{\varphi}=-\dfrac{\partial H}{\partial\psi}=-B(R)\psi\\ \dot{\psi}=\dfrac{\partial H}{\partial\varphi}=\varphi\end{cases}. \tag{6}$$

根据哈密顿正则方程的空间演化可知，只需(6)式在 R_1 处的值，就可解得在 R_2 处的值，它们之间的演化

关系为

$$\begin{bmatrix}\varphi(R_1)\\ \psi(R_2)\end{bmatrix}=g_H^{R_1R_2}\begin{bmatrix}\varphi(R_1)\\ \psi(R_2)\end{bmatrix},\tag{7}$$

式中 $g_H^{R_1R_2}=\exp\left(\int_{R_1}^{R_2}\begin{bmatrix}0 & -B(R)\\ 1 & 0\end{bmatrix}\mathrm{d}R\right)$。可以看出(6)式具有Symplectic结构，那么可以考虑用Symplectic变换[14-17]对(7)式薛定谔方程进行求数值解。根据二步二阶Symplectic方案下 ψ^n 的递推公式：

$$\begin{cases}y=\varphi(R_n), \quad R=\psi(R_n)+\dfrac{1}{2}hy\\ \varphi(R_{n+1})=y-hB(R_n+h/2)R, \quad \psi(R_{n+1})=R+\dfrac{1}{2}h\varphi(R_{n+1})\end{cases},\tag{8}$$

式中 $h=(b-a)/N_0$，$R_0=a$，$R_n=R_0+nh$ $(n=0,1,2,\cdots,N_0)$，a、b 为左右边界，N_0 为正整数。这样就可以求得波函数 $\psi(R)$，进而计算出不同振动态的Franck-Condon因子。

对于处在电子态基态振动基态的分子能级来说，由于核、电子和自旋角动量之间的相互作用，会导致转动超精细能级的分裂，能级的间隔可以从几兆赫兹到几百吉赫兹量级，取决于分子的能级结构。在分子激光冷却中，必须考虑在转动超精细能级间的光学循环过程是否近闭合，能级之间的间隔大小决定了实验中使用激光的数目。所以在选择候选分子时要考虑转动超精细能级的分裂大小。在无任何外场的情况下，双原子分子的超精细能级可以写成[18]

$$H=H_e+H_{vib}+H_{SO}+H_{rot}+H_{SR}+H_{HFS}+H_{\Lambda d},\tag{9}$$

式中 H_e、H_{vib}、H_{SO}、H_{rot}、H_{SR}、H_{HFS}、$H_{\Lambda d}$ 分别表示电子态、振动、自旋-轨道、转动、自旋-转动、超精细和Λ双分裂项的哈密顿量。具有不成对自旋的分子能级分裂较为复杂，尤其当核自旋量子数 $I\neq0$ 或者电子自旋量子数 $S\neq0$ 时，核自旋 $\boldsymbol{I}$ 和电子自旋 $\boldsymbol{S}$ 会相互耦合，并且 $\boldsymbol{I}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 还会与其他角动量相互耦合，会使得最终的超精细能级非常复杂。对于 $^{24}Mg^{19}F$，$H_{\Lambda d}$ 和 H_{SO} 项为0，所以 $^{24}Mg^{19}F$ 的能级结构的哈密顿量可以改写成

$$H=H_e+H_{vib}+H_{rot}+H_{SR}+H_{HFS},\tag{10}$$

式中精细能级部分的哈密顿量 $H_{SR}=\gamma_{vN}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{N}$，$\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{N}$ 分别表示电子自旋、转动哈密顿算符，超精细能级部分的哈密顿量 $H_{HFS}=b_{vN}\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}+c_{vN}(\boldsymbol{I}\cdot\hat{z})(\boldsymbol{S}\cdot\hat{z})+C_{1vN}\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{N}$，$\gamma_{vN}$、$b_{vN}$、$c_{vN}$、$C_{1vN}$ 分别表示自旋-转动常数、超精细常数、偶极-偶极常数、核自旋-转动常数，$\hat{z}$ 为 z 方向的单位矢量，C_{1vN} 较小，通常可以略去。通过求解 $^{24}Mg^{19}F$ 分子 $X^2\Sigma_{1/2}(v=0)$ 态的超精细能级结构的各个能级的本征能量，就可以得到 $X^2\Sigma_{1/2}(v=0)$ 态的超精细能级分裂大小。

3 结果与讨论

虽然许多分子在理论上可以实现激光冷却，但是还得取决于FCF对角化程度。因为分子的FCF对角化程度不仅决定了分子在振动态之间的跃迁几率，而且还关系到实验所需的激光器的数目，这也是关系到实验难易程度的关键参数之一。同时，尽量选择激发态能级寿命较短、质量数较小的分子，这些参数的选择有利于获得较大的自发辐射力，从而利于分子纵向速度的进一步减速。

这里列举了一些分子的跃迁波长、FCF以及它们的能级寿命，如表1所示。FCF为计算的结果，能级寿命为引用文献中的实验测量结果。

在表1中，Low state为分子振动跃迁能级的基态，Upper state为分子振动跃迁能级的激发态。λ_{00}(Cal)为计算的跃迁波长，λ_{00}(Exp)为文献中实验测量的跃迁波长，FCF为振动态跃迁的几率，Lifetime为电子态第一激发态的能级寿命。比较、归纳了碱土金属一氟化物、一氢化物和一氯化物、过渡元素氧化物、硼族卤化物和一氢化物的FCF和转动结构等，部分结果如表1所示。1)所有的碱土金属一氟化物都具有较好的对角FCF，从原理上来说都是可以实现激光冷却的，可以利用 $X^2\Sigma^+_{1/2}(v=0,N=1)\rightarrow A^2\Pi_{1/2}(v'=0,J'=1/2)$ 的能级跃迁来构建一个准闭合的能级系统。最近耶鲁大学DeMille小组和英国伦敦帝国理工学院Hinds小组已经在实验上实现了SrF和CaF分子的激光冷却和减速。在碱土金属一氟化物中，MgF, SrF和CaF具有最小的核自旋大小1/2；BeF，BaF和RaF的核自旋大小都为3/2。前一组的超精细能级结构要比后一组简单，而且能级间隔

表1 分子电子态的理论计算和实验上的跃迁波长,FCF和电子态第一激发态的能级寿命

Table 1 Calculated and experimental transition wavelength of electronic state of molecules, FCF and lifetime of the electronic state of the first excited state

Molecule	Low state	Upper state	λ_{00}(Cal) /nm	λ_{00}(Exp) /nm	FCF	Lifetime /ns
MgF	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	359.3	359.1[19]	0.998	7.2[20]
SrF	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	663.3	663.3[21]	0.980	24[21]
MgH	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	517.4	517.5[22]	0.940	43.6[23]
SrH	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	748.5	750.8[24]	0.989	33.8[25]
MgCl	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	377.6	378[26]	0.968	/
SrCl	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	674.7	674.3[27]	≈1.0	33.3[27]
ScO	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	606.0	604.2[28]	0.947	39.7[29]
YO	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi_{1/2}$	613.7	614[8]	0.995	33[8]
BH	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$	433.4	433[30]	0.9950	127[30]
TlF	$X^2\Sigma^+$	$B^2\Pi_1$	271.7	271.7[31]	0.9950	99[31]

在电光调制器(EOM)或者声光调制器(AOM)频率覆盖的范围内。但是BaF具有一个低能态 $^2\Delta$,如果加上一个再抽运光就可以防止部分分子从循环过程中漏掉。2)碱土金属一氢化物(BeH,MgH,CaH,SrH,BaH)是很好的候选分子,通常它们都具有较好的对角FCF。但是由于氢化物的转动跃迁比较大,比如CaH分子的P(1.5)和Q(0.5)支的分裂达到256 GHz,对于一个振动能级的跃迁需要两束激光来抽运,很明显没有SrF分子一个振动能级的跃迁只需要一束激光束来抽运在实验上简单可行。3)碱土金属一氯化物都具有对角FCF因子,但是Cl的核自旋量子数 $I=3/2$,会引起转动能级的超精细能级数目增加。4)过渡元素的部分氧化物显示出了较好的对角FCF,并且具有较短的能级寿命,例如YO、TiO、ScO等。2013年,美国JILA研究所Hummon等[8]报道了YO分子束的二维激光冷却和磁光囚禁的实验。$^{89}Y^{16}O$分子是自然界中单一丰度的同位素分子,而且核自旋为1/2,具有简单的超精细结构。但是它具有一个中间态 $A^2D_{3/2}$,当把分子温度降低到毫开尔文量级以下时,就需要加上再抽运光使光学循环更闭合一些。TiO分子也被提出过实现分子的激光冷却和磁光囚禁的方案,这个分子的饱和光强非常低,只有几个微瓦每平方米,但是它的 $X^3\Delta_1(J''\geqslant 1)\rightarrow E^3\Pi_0(J'\geqslant 0)$ 跃迁的自然线宽为 $\gamma=2\pi\times 32$ kHz,这个稳频的窄线宽冷却激光的准备比较复杂。对于其他一些分子,例如ScO、LaO、LuO,它们的核自旋 $I=7/2$,导致超精细能级数目和分裂增加。5)硼族卤化物和一氢化物通常具有较好的对角FCF,具有 $^1\Sigma\rightarrow{}^1\Pi$ 循环跃迁能级系统,由于它们的闭合电子壳层结构,它们的超精细能级间隔很小甚至是不可分辨的,还有比较短的能级寿命。通常所需的冷却激光波长在紫外波段,比如TlF分子的激光

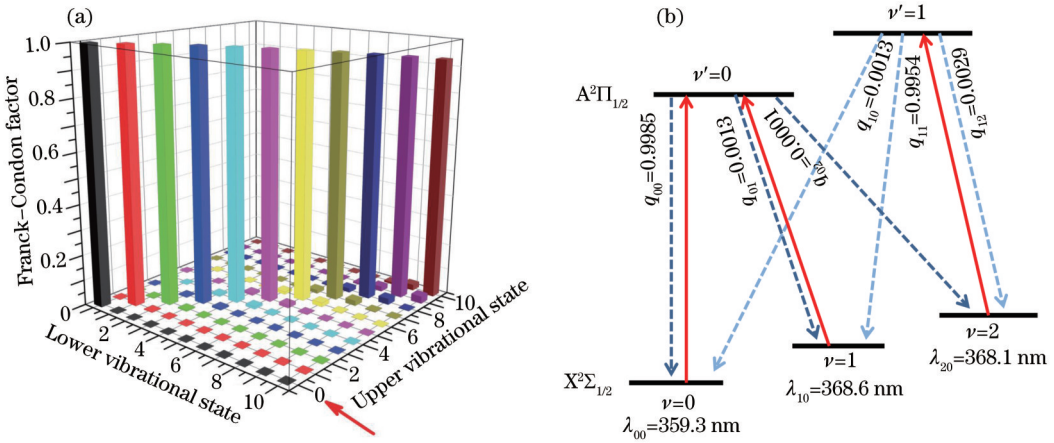

图2 (a)在MgF分子的 $X^2\Sigma^+_{1/2}\rightarrow A^2\Pi_{1/2}$ 级跃迁中,最低的10个振动能级的Franck-Condon因子计算值;(b)MgF分子的电子态和振动态结构

Fig.2 (a) Calculated FCF of the lowest ten vibrational levels in $X^2\Sigma^+_{1/2}\rightarrow A^2\Pi_{1/2}$ transition of MgF molecules; (b) electronic states and vibrational levels of MgF molecules

波长为271.1 nm，AlF为227 nm，但是BH的激光波长为433 nm。

表2给出了MgF分子的 $X^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow A^2\Pi_{1/2}$ 的能级跃迁中，最低的5个振动态之间的FCF。图2(a)表示MgF分子 $X^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow A^2\Pi_{1/2}$ 能级跃迁中，计算的最低的10个振动能级的Franck-Condon因子，对角化跃迁为上、下振动能级量子数 $\Delta n=0$，红色箭头指示的一列为 $A^2\Pi_{1/2}(\nu'=0, J'=1/2) \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}(\nu=0, N=1)$ 跃迁对应的FCF。图2(b)给出了MgF分子的电子态和振动态结构，3束抽运激光及其对应的波长，自发辐射的路径及其对应的FCF。从图表中可以看到实验所需激光波长分别为359.3，368.6，368.1 nm。通过自发辐射的衰减几率的分析可以知道，当只加上波长为359.3 nm和368.6 nm的激光时，理论上可以散射10000个光子；如果再加上368.1 nm，能级接近闭合，会散射更多的光子数目。这些理论参数更为实验上的测量和激光稳频[32-38]提供了理论指导。

表2 在MgF分子 $X^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow A^2\Pi_{1/2}$ 跃迁的FCF计算值

Table 2 Calculated FCF for $X^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow A^2\Pi_{1/2}$ transiton of MgF molecules

	$A^2\Pi_{1/2}$ (ν'=0)	$A^2\Pi_{1/2}$ (ν'=1)	$A^2\Pi_{1/2}$ (ν'=2)	$A^2\Pi_{1/2}$ (ν'=3)	$A^2\Pi_{1/2}$ (ν'=4)	$A^2\Pi_{1/2}$ (ν'=5)
$X^2\Sigma_{1/2}$ (ν''=0)	0.9985	0.0013	0.0002	3.3800×10^{-6}	2.6809×10^{-7}	2.1529×10^{-8}
$X^2\Sigma_{1/2}$ (ν''=1)	0.0013	0.9954	0.0027	0.0006	0.0000	1.2700×10^{-6}
$X^2\Sigma_{1/2}$ (ν''=2)	0.0001	0.0029	0.9914	0.0044	0.0011	0.0000
$X^2\Sigma_{1/2}$ (ν''=3)	0.0000	0.0004	0.0049	0.9866	0.0064	0.0018
$X^2\Sigma_{1/2}$ (ν''=4)	2.9162×10^{-7}	0.0000	0.0007	0.0072	0.9810	0.0085
$X^2\Sigma_{1/2}$ (ν''=5)	9.1819×10^{-10}	1.5300×10^{-6}	0.0001	0.0010	0.0098	0.9744

当分子的超精细能级分裂比较大时，无法通过单个的EOM或者AOM来实现激光频率的调谐并使激光覆盖到这些跃迁能级上，从而导致激光数目的增加且光路变得更加复杂。表3为计算的MgF分子在X电子态振动量子数 ν=0,1,2,3时，考虑电子自旋和核自旋，转动量子数 N=1的超精细能级值单位为MHz，表中 F 为总角动量。图3给出了MgF分子的X和A电子态的转动和超精细能级结构，实线箭头表示4个超精细能级的抽运分量，可以使用EOM对冷却激光或者抽运激光的频率调谐使激光跃迁覆盖到这些能级，使光学循环闭合。

表3 MgF分子在振动态 ν=0,1,2,3时各个超精细能级值

Table 3 Hyperfine energy level values for the ν=0,1,2,3 vibration state of MgF molecules

Hyperfine energy level	ν=0	ν=1	ν=2	ν=3
$\|N=1, J=3/2, F=2\rangle$	72.9485	72.3500	71.5150	71.3650
$\|N=1, J=3/2, F=2\rangle$	63.6801	63.8223	63.5886	63.8164
$\|N=1, J=3/2, F=2\rangle$	−56.6470	−55.8250	−55.5800	−54.9800
$\|N=1, J=3/2, F=2\rangle$	−166.3786	−165.7973	−164.2536	−164.4314

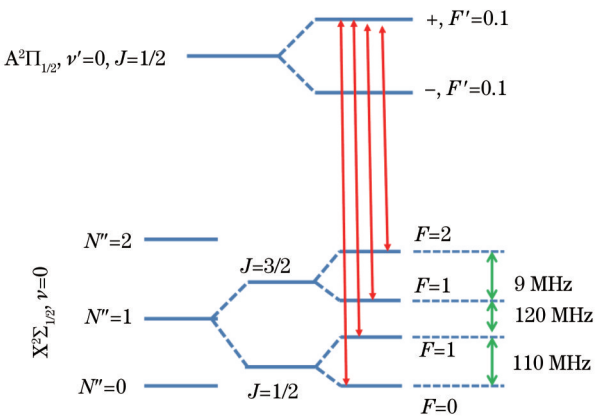

图3 MgF分子的X和A电子态的转动和超精细能级结构

Fig. 3 Rotational and hyperfine splittings of X and A electronic state of MgF molecules

4 结 论

讨论了分子激光冷却实验中候选分子的选择要点，如何计算分子的Franck-Condon因子以及分子转动能级的超精细能级的结构。分子具有转动、振动自由度，导致实现分子的激光冷却要比实现原子的激光冷却要来的复杂的多。在选择跃迁能级来构建一个闭合能级系统的时候，要考虑到分子的FCF、核自旋、超精细能级分裂、激发态寿命、暗态等信息，为实验上选择合适的激光波长，稳频方法和光路等提供有用的信息。虽然选择分子的条件比较多，但是由于分子种类要比原子种类数多的多，那么仍然可能存在较多的分子适合做分子激光冷却的实验。提出了一个新的适合进行激光冷却的候选分子，即氟化镁分子，利用 $X^2\Sigma^+_{1/2}(v=0,N=1)\rightarrow A^2\Pi_{1/2}(v'=0,J'=1/2)$ 的能级跃迁来构建一个准闭合的能级系统，激光波长分别为359.3，368.6，368.1 nm。这些理论参数为光谱数据的实验测量和激光稳频提供了理论依据提供了理论依据，为进一步的激光冷却实验奠定了基础。

参 考 文 献

1 J Doyle, B Friedrich, R V Krems, *et al*.. Editorial: Quo vadis, cold molecules? [J]. Eur Phys J D, 2004, 31(2): 149-164.

2 L D Carr, D DeMille, R V Krems, *et al*.. Cold and ultracold molecules: science, technology and applications [J]. New J Phys, 2009, 11(5): 055049.

3 R V Krems, W C Stwalley, B Friedrich. Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications [M]. Boca Raton: CRC Press, 2009.

4 D S Jin, J Ye. Introduction to ultracold molecules: new frontiers in quantum and chemical physics [J]. Chemical Reviews, 2012, 112 (9): 4801-4802.

5 E S Shuman, J F Barry, D DeMille. Laser cooling of a diatomic molecule [J]. Nature, 2010, 467(7317): 820-823.

6 J F Barry, E S Shuman, E B Norrgard, *et al*.. Laser radiation pressure slowing of a molecular beam [J]. Phys Rev Lett, 2012, 108(10): 103002.

7 J F Barry, D J McCarron, E B Norrgard, *et al*.. Magneto-optical trapping of a diatomic molecule [J]. Nature, 2014, 512(7514): 286-289.

8 M T Hummon, M Yeo, B K Stuhl, *et al*.. 2D magneto-optical trapping of diatomic molecules [J]. Phys Rev Lett, 2013, 110(14): 143001.

9 V Zhelyazkova, A Cournol, T E Wall, *et al*.. Laser cooling and slowing of CaF molecules [J]. Phys Rev A, 2014, 89(5): 053416.

10 Ma Yuchao, Zhang Limin, Zhuang Xiujuan, *et al*.. Calculation of the Franck-Condon factors for the $C^2\Sigma^+_g\leftarrow B^2\Sigma^+_u$ transitions of CS^+_2 ions and comparison with related photodissocation spectra [J]. Acta Physica-Chimica Sinica, 2006, 22(12): 1532-1536.
马玉超, 张立敏, 庄秀娟, 等. CS^+_2 离子 $C^2\Sigma^+_g\leftarrow B^2\Sigma^+_u$ 跃迁的Franck-Condon因子计算以及光解离谱的比较[J]. 物理化学学报, 2006, 22(12): 1532-1536.

11 F Castano, Juan J de, E Martinez. The calculation of potential energy curves of diatomic molecules: the RKR method [J]. J Chm Educ, 1983, 60(2): 91-93.

12 Liu Xueshen, Liu Xiaoyan, Zhou Zhongyuan, *et al*.. Numerical solution of one-dimensional time-independent Schrödinger equation by using Symplectic schemes [J]. Int J Quant Chem, 2000, 79(6): 343-349.

13 V I Arnold. Mathematical Method of Classical Mechanics [M]. New York: Springer Press, 1978. 61-65.

14 Qin Mengzhao, Zhu Wenjie. Construction of higher order Symplectic schemes by composition [J]. Computing, 1992, 47(3-4): 309-315.

15 Kang Feng. Difference schemes for Hamiltonian formalism and symplectic geometry [J]. J Comput Math, 1986, 4 (3): 279-289.

16 Feng Kang, Wu Huamo, Qin Mengzhao. Symplectic difference schemes for linear hamilton canonical systems [J]. J Comput Math, 1990, 8(4): 371-380.

17 Feng Kang, Wang Daoliu. A note on conservation laws of symplectic difference schemes for Hamiltonian systems [J]. J Comput Math, 1991, 9(3): 229-237.

18 J Brown, A Carrington. Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules [M]. Cambdridge: Cambdridge University Press, 2003. 341.

19 F A Jenkins, R Grinfeld. The specturm of MgF [J]. Phy Rev, 1934, 45(4): 229-233.

20 M Pelegrini, C S Vivacqua, O Roberto- Neto, *et al*.. Radiative transition probabilities and lifetimes for the band systems $A^2\Pi—X^2\Sigma^+$ of the isovalent molecules BeF, MgF and CaF [J]. Brazilian Journal of Physics, 2005, 35(4A): 950-956.

21 W J Childs, L S Goodman, I Renhorn. Radio-frequency optical double-resonance spectrum of SrF: the $X^2\Sigma^+$ state [J]. J Mol Spectrosc, 1981, 87(2): 522-533.

22 J Schumann, D Wildman, A Gallagher. Emission of Mg-Xe discharge and the MgXe excimer band [J]. J Chem Phys, 1980, 72(11): 6081-6084.

23 O Nedelec, J Dufayard. Lifetimes of the MgH (MgD) and HgH(HgD) $A^2\Pi$ state excited by a pulsed dye laser [J]. J Chem Phys, 1978, 69(5): 1833-1835.

24 O Appelblad, L Klynning. Fourier transform spectroscopy of SrH: the A-X and B-X Band systems [J]. Physica Scripta, 1986, 33(5): 415-419.

25 T Pauchard, M Liu, O Launila, *et al*.. Time-resolved studies of the $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma$ states of SrH by laser spectroscopy [J]. J Mol Spectros, 2008, 247(1): 181-183.

26 A E Parker. Band systems of MgCl, CaCl and SrCl [J]. Phys Rev, 1935, 47(5): 349-358.

27 P J Dagdigian, H W Cruse, R N Zare. Radiative lifetime of the alkaline earth monohalides [J]. J Chem Phys, 1974, 60(6): 2330-2339.

28 W W Jr, D M Jr, P H Kasai. ESR and optical spectroscopy of ScO, YO, and LaO in neon and argon matrices establishment of their ground electronic states [J]. J Chem Phys, 1967, 46(8): 3172-3184.

29 J Shirley, C Scurlock, T Steimle. Molecular-beam optical Stark spectroscopy of ScO [J]. J Chem Phys, 1990, 93(3): 1568-1575.

30 C H Douglass, H H Nelson, J K Rice. Spectra radiative lifetime and band oscillator strengths of the $A^1\Pi—X^1\Sigma^+$ transition of BH [J]. J Chem Phys, 1989, 90(12): 6940-6948.

31 L R Hunter, S K Peck, A S Greenspon, *et al*.. Prospects for laser cooling TlF [J]. Phys Rev A, 2012, 85(1): 012511.

32 Zheng Gongjue, Dai Dapeng, Fang Yinfei, *et al*.. Balanced homodyne detector based on two-stage amplification [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(4): 040401.

郑公爵, 戴大鹏, 方银飞, 等. 具有两级放大的平衡零拍光电探测器[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(4): 040401.

33 Zheng Gongjue, Dai Dapeng, Fang Yinfei, *et al*.. Locking of optical transfer cavity based on PDH technique [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(12): 040401.

郑公爵, 戴大鹏, 方银飞, 等. 基于PDH技术的光学传递腔的锁定[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(12): 040401.

34 Qu Wancheng, Huang Yao, Guan Hua, *et al*.. 397 nm semiconductor laser stabilized with scanning transfer cavity [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(8): 0802008.

屈万成, 黄 垚, 管 桦, 等. 传输腔稳频的397 nm半导体激光器[J]. 中国激光, 2011, 38(8): 0802008.

35 Han Yashuai, Wen Xin, Bai Jiandong, *et al*.. Laser frequency stabilization of 1560 nm laser after after frequency doubling to 780 nm with a waveguide: radio-frequency frequency-modulation spectroscopy versus modulation transfer spectroscopy with Rb atoms [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(5): 0530002.

韩亚帅, 温 馨, 白建东, 等. 采用铷原子射频频率调制光谱与调制转移光谱对1560 nm激光经波导倍频至780 nm进行稳频的比较[J]. 光学学报, 2014, 34(5): 0530002.

36 Ma Xiangchun, Zou Hongxin, Shen Yong, *et al*.. Study of digitized automatic phase locking based on field programmable gate array [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(7): 0714003.

马祥春, 邹宏新, 沈 咏, 等. 基于现场可编程门阵列的数字化自动锁相技术研究[J].光学学报, 2011, 31(7): 0714003.

37 Jiang Xiao, Zhang Chen, Cai Wenqi, *et al*.. Frequency stabilization system of diode laser for cold atom experiment [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(1): 82-86.

江 晓, 张 晨, 蔡文奇, 等. 冷原子实验用的半导体激光器稳频系统[J]. 中国激光, 2010, 37(1): 82-86.

38 Yuan Dandan, Hu Shuling, Liu Honghai, *et al*.. Research of laser frequency stabilization [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(8): 081401.

苑丹丹, 胡姝玲, 刘宏海, 等. 激光器稳频技术研究[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(8): 081401.

栏目编辑: 史 敏